

COMPOSITION CONTAINING CARBON NANOTUBES AND METHOD OF ADJUSTING THE SAME, AND COMPOSITE MATTER FORMED OF THE COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2004167667

Publication date: 2004-06-17

Inventor: SAITO TAKASHI

Applicant: MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: *B82B1/00; C01B31/02; C08K3/36; C08K5/3472; C08K5/54; C08K5/541; C08K7/06; C08L101/00; C09K3/00; H01B1/24; C01B31/02; B82B1/00; C01B31/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/00; C08L101/00; C09K3/00; H01B1/24; C01B31/00; (IPC1-7): C01B31/02; B82B1/00; C08K3/36; C08K5/3472; C08K5/541; C08K7/06; C08L101/00; C09K3/00*

- european:

Application number: JP20030311926 20030903

Priority number(s): JP20030311926 20030903; JP20020319551 20021101

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

□□

□

Abstract of **JP2004167667**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition containing carbon nanotubes which does not mar properties of the carbon nanotubes itself is dispersible or fusible in water, an organic solvent, and a water-containing organic solvent, does not separate or coagulate even after long preservation, is excellent in conductivity, film forming performance, and moldability, is easily applied to a target material, and forms a coated film excellent in water resistance, weatherability, and hardness, and to provide a method of adjusting the composition, and a composite matter formed of the composition and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The composition containing the carbon nanotubes is comprised of a heterocyclic compound trimer (a), a solvent (b), and the carbon nanotubes (c).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-167667

(P2004-167667A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 82 B 1/00	B 82 B 1/00	4 G 1 4 6
C 08 K 3/36	C 08 K 3/36	4 J 0 0 2
C 08 K 5/3472	C 08 K 5/3472	
C 08 K 5/541	C 08 K 7/06	
C 08 K 7/06	C 08 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-311926 (P2003-311926)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成15年9月3日 (2003.9.3)		三菱レイヨン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-319551 (P2002-319551)		東京都港区港南一丁目6番41号
(32) 優先日	平成14年11月1日 (2002.11.1)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 昭男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、またそれを用いた複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり、長期保存においても分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物。及びその調製方法、また該組成物から形成される複合体及びその形成方法。

【解決手段】 複素環式化合物三量体 (a)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むカーボンナノチューブ含有組成物とした。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

複素環式化合物三量体 (a)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項2】

高分子化合物 (d) をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項3】

塩基性化合物 (e) をさらに含むことを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

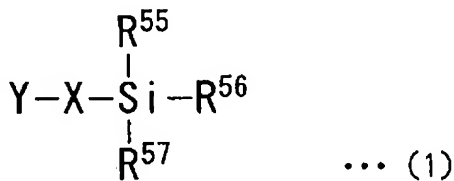
【請求項4】

界面活性剤 (f) をさらに含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項5】

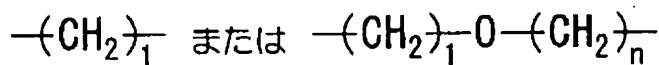
下記一般式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) をさらに含むことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【化1】



(式 (1) 中、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} は各々独立に、水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。Xは

【化2】



を示す。1及びnは0～6までの数である。Yは水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

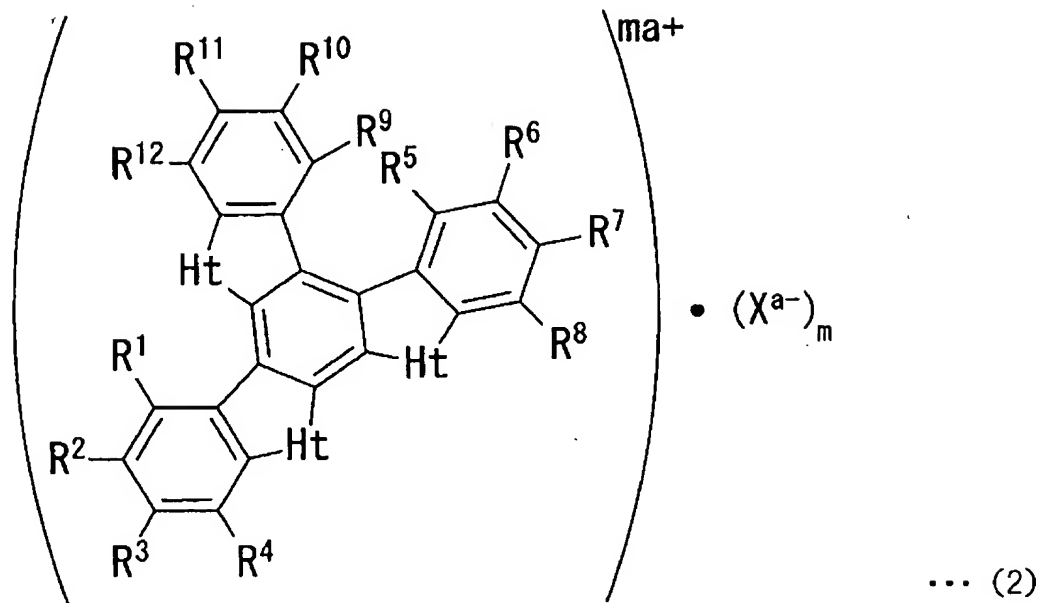
【請求項6】

コロイダルシリカ (h) をさらに含むことを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項7】

前記複素環式化合物三量体 (a) が下記一般式 (2) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【化 3】



(式(2)中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{54} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{54} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、パーフルオロエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 a はXのイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。

【請求項 8】

複素環式化合物三量体(a)が下記一般式(3)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物

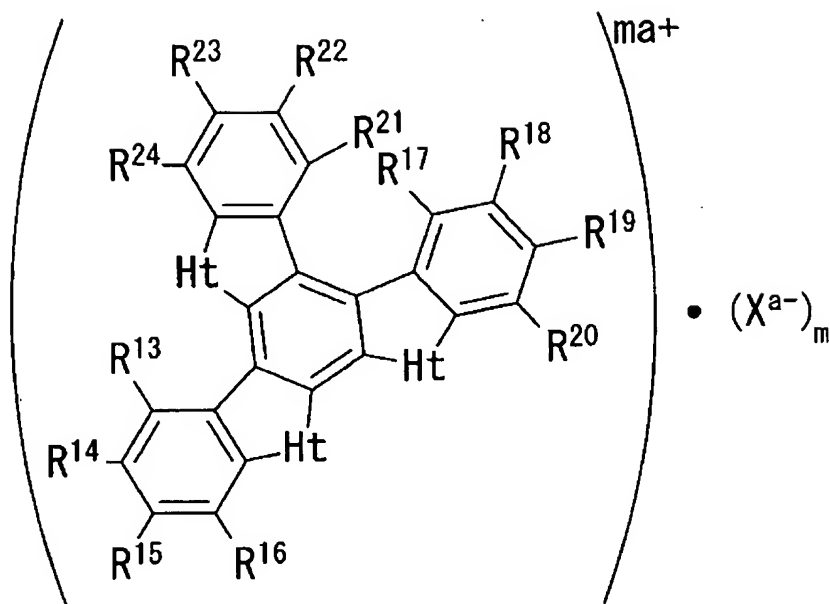
10

20

30

40

【化 4】



(式(3)中、 $R^{13} \sim R^{24}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R^{13} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシル基である。

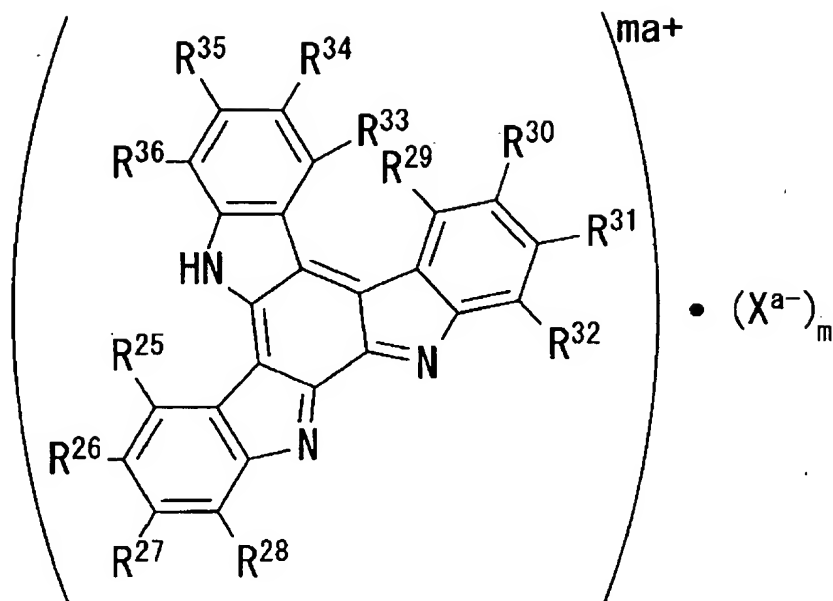
Htは、 NR^{54} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{54} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、パートルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～8価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a はXのイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。

【請求項9】

複素環式化合物三量体(a)が下記一般式(4)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物

【化 5】



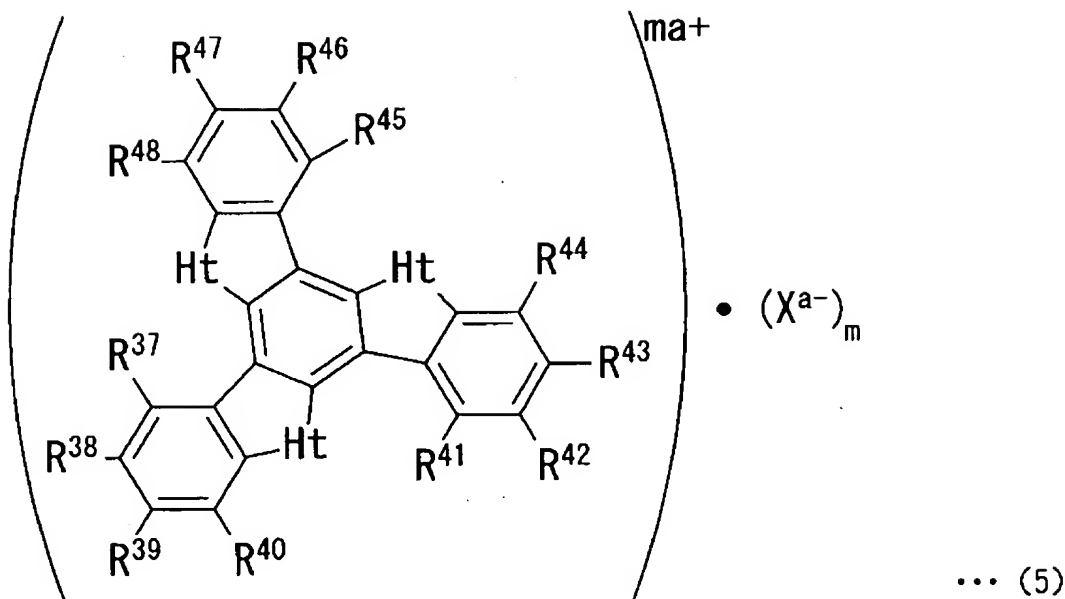
(式(4)中、 $R^{25} \sim R^{36}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ペーテルエンズルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。

【請求項10】

複素環式化合物三量体(α)が下記一般式(5)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物

【化 6】



(式(5)中、 $R^{37} \sim R^{48}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

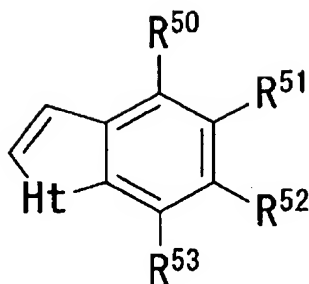
Htは、 NR^{54} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{54} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、パーフルオロエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 a はXのイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

【請求項 11】

前記複素環式化合物三量体(α)が、下記一般式(6)で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られた複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【化 7】



... (6)

10

(式(6)中、 $R^{50} \sim R^{53}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{54} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、 R^{54} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。) 20

【請求項12】

前記複素環式化合物三量体が、積層構造を有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合する処理を施すことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の調製方法。

【請求項14】

基材と、その少なくとも一つの面上に形成された、請求項1～12のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物からなる薄膜とを有することを特徴とする複合体。 30

【請求項15】

基材の少なくとも一つの面上に、請求項1～12のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複体の製造方法。

【請求項16】

加熱処理を常温から250℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項15記載の複体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複素環式化合物三量体及びカーボンナノチューブを含有する組成物及びその調製方法、該組成物を用いた複合体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来(非特許文献1)、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。

しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため取扱いが非常

50

に煩雑になるという問題がある。更に樹脂や溶液に混合した場合は、カーボンナノチューブは凝集し、カーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

この為、カーボンナノチューブに物理的処理や化学的に修飾して溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている（非特許文献2）。

しかしながら強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

そこで、上記提案のように、切断された単層カーボンナノチューブは、その両末端が開いており、カルボン酸等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させて長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することが提案されている（非特許文献3）。

しかし、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合して長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

一方、ビレン分子は、強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することが知られている。このことからビレンにアンモニウムイオンを含有する置換基を導入した化合物を単層カーボンナノチューブと水中で超音波処理を施し、非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブの製造方法が報告されている（非特許文献4）。

しかしこの方法では、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のビレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能が低下するという課題がある。

【非特許文献1】S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)

【非特許文献2】R. E. Smalley等, Science, 280, 1253 (1998)

【非特許文献3】J. Chen等, Science, 282, 95 (1998)

【非特許文献4】Nakajima等, Chem. Lett., 638 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、前記の従来技術が抱える種々の課題を解決するためになされたものであり、カーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり、長期保存においても分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、また該組成物から形成される複合体及びその形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、複素環式化合物三量体とカーボンナノチューブを含む組成物がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

【0005】

すなわち、本発明の第1は、複素環式化合物三量体(a)、溶媒(b)、カーボンナノチューブ(c)を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。このカーボンナノチューブ含有組成物は高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)シランカップリング剤(g)及び/またはコロイダルシリカ(h)を更に含むことで性能の向上がはかれる。

【0006】

本発明の第2は、該カーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することとを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の調製方法である。この超音波の処理によ

10

20

30

40

50

ってより高効率でカーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することができる。

【0007】

本発明の第3は、基材の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物より形成される薄膜を有することを特徴とする複合体である。

【0008】

また、本発明の第4は、基材の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複合体の製造方法である。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によるカーボンナノチューブ含有組成物は、カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり長期保存においても分離、凝集せず、該組成物を適当な基材に塗布、スプレー、キャスト、ディップ及び加熱処理のみで、スルホン酸基やカルボキシル基を有する複素環式化合物三量体自体及びカーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、湿度依存性がなく高い導電性、成膜性に優れ、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れている薄膜及びそれからなる複合体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

20

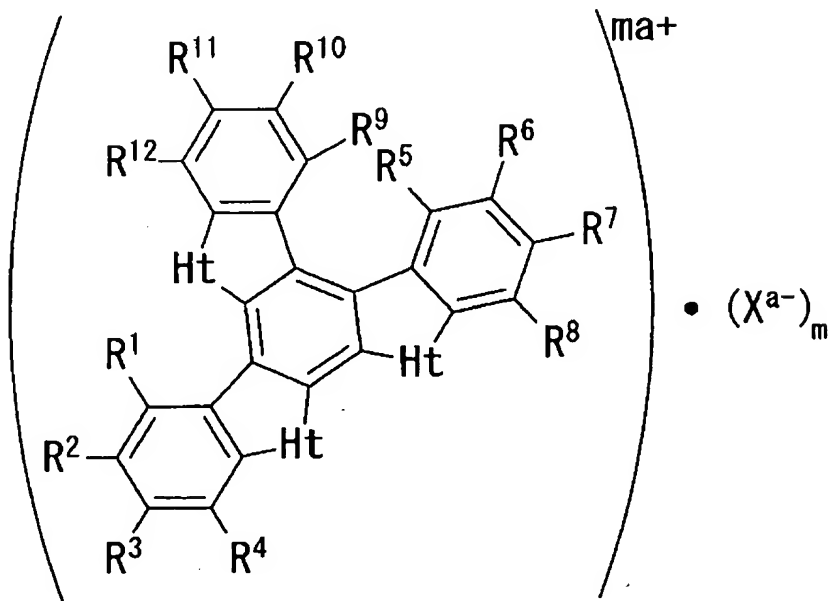
以下、カーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、またそれを用いた複合体及びその製造方法について詳細に説明する。

【0011】

本発明で用いる複素環式化合物三量体(α)としては、複素環式化合物が非対称に結合している式(2)で示される非対称型複素環式化合物三量体が例示される。

【0012】

【化1】



30

40

【0013】

(式(2)中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン

50

酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

H⁷は、NR^{5 4}、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。R^{5 4}は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^aは、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、フロビオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3個の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。αはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーパ率であり、その値は0～3.0である。）

10

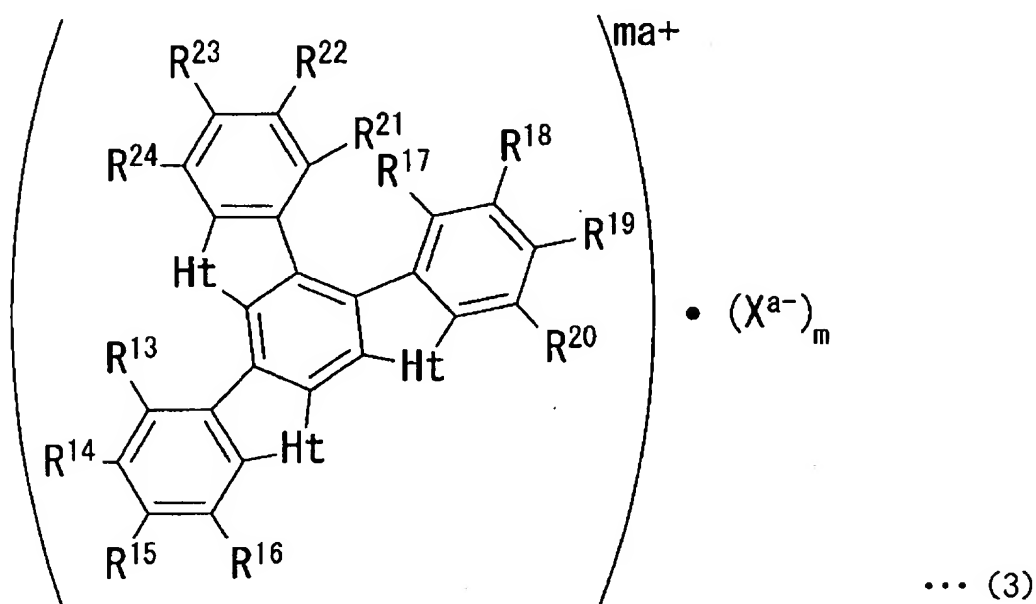
【0014】

好ましくは、式(3)で示される複素環式化合物三量体である。

【0015】

【化2】

20



30

【0016】

(式(3)中、R^{1 3}～R^{2 4}は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、R^{1 3}～R^{2 4}のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシ基である。

40

H⁷は、NR^{5 4}、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。R^{5 4}は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれ

50

た置換基である。

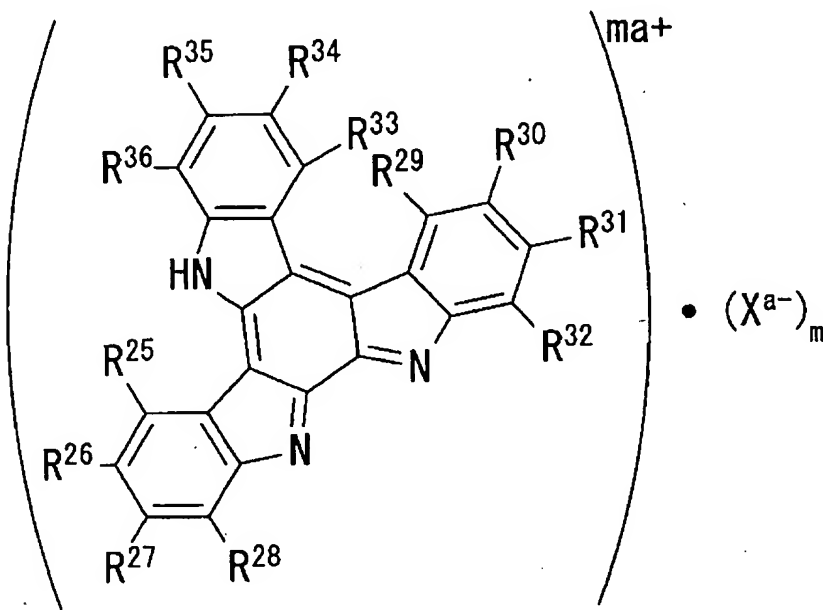
X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。

【0017】

また、非対称型の複素環式化合物三量体 (α) として、一般式 (4) で示されるインドール誘導体三量体酸化体が例示される。

【0018】

【化3】



... (4)

【0019】

(式(4)中、 $R^{25} \sim R^{36}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。

【0020】

10

20

30

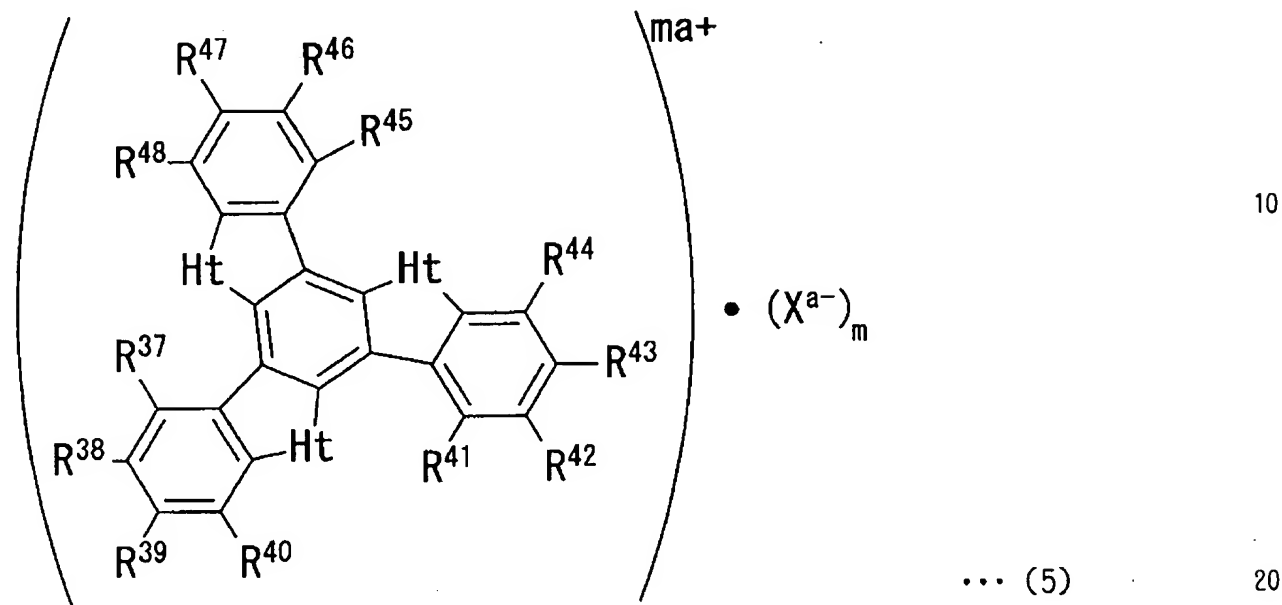
40

50

一方、本発明で用いる複素環式化合物三量体 (α) としては、複素環式化合物が対称に結合している一般式 (5) で示される対称型複素環式化合物三量体が例示される。

【0021】

【化4】



【0022】

(式 (5) 中、 $R^{37} \sim R^{48}$ は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Ht は、 NR^{54} 、S、O、Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{54} は水素及び炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、フロビオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1～3 価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 α は X のイオン価数を表し、1～3 の整数である。m はドーパ率であり、その値は 0～3.0 である。）

【0023】

これらの複素環式化合物三量体 (α) のうち、カルボキシ基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体、シアノ基置換複素環式化合物三量体、ニトロ基置換複素環式化合物三量体、アミド基置換複素環式化合物三量体、ハロゲン基置換複素環式化合物三量体などが実用上好ましい。特に、カルボキシ基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体などの酸性基を有する三量体は、水溶性のため溶媒として水を使用できるため、人体及び環境への安全性の面からも好ましく用いることができる。

【0024】

また、これらの複素環式化合物三量体 (α) の中では、特に複素環式化合物がインドール誘導体（すなわちHtがNR⁵⁴で示される化合物）であるインドール誘導体三量体が高導電性、高溶解性なので更に好ましく用いられる。

【0025】

本発明で用いられる複素環式化合物三量体 (α) は、化学的合成及び電気化学的合成などの各種合成法によって得られる複素環式化合物三量体 (α) を用いることができる。

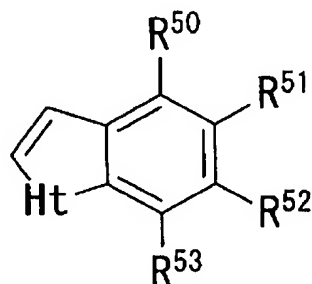
【0026】

本発明では、特に、下記一般式 (6) で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られる複素環式化合物三量体が高導電性、高溶解性なので好ましく用いられる。

10

【0027】

【化5】



... (6)

20

【0028】

(式 (6) 中、R⁵⁰ ~ R⁵³ は、水素、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

30

Ht は、NR⁵⁴、S、O、Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R⁵⁵ は水素及び炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。）

【0029】

前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法で用いられる一般式 (6) で示される最も代表的なインドール誘導体類の具体例としては、インドール-4-カルボン酸、インドール-5-カルボン酸、インドール-6-カルボン酸、インドール-7-カルボン酸などのカルボキシ基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、インドール-4-スルホン酸、インドール-5-スルホン酸、インドール-6-スルホン酸、インドール-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルインドール、5-メチルインドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール、4-エチルインドール、5-エチルインドール、6-エチルインドール、7-エチルインドール、4-n-プロピルインドール、5-n-プロピルインドール、6-n-プロピルインドール、7-n-プロピルインドール、4-isopropylインドール、5-isopropylインドール、6-isopropylインドール、7-isopropylインドール、4-n-butylインドール、5-n-butylインドール、6-n-butylインドール、7-n-butylインドール、4-sec-butylインドール、5-sec-butylインドール

40

50

、6-sec-ブチルインドール、7-sec-ブチルインドール、4-セブチルインドール、5-セブチルインドール、6-セブチルインドール、7-セブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4-メトキシインドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-エトキシインドール、6-エトキシインドール、7-エトキシインドール、4-n-プロポキシインドール、5-n-プロポキシインドール、6-n-プロポキシインドール、7-n-プロポキシインドール、4-isopropoxyプロポキシインドール、5-isopropoxyプロポキシインドール、6-isopropoxyプロポキシインドール、7-isopropoxyプロポキシインドール、4-n-ブトキシインドール、5-n-ブトキシインドール、6-n-ブトキシインドール、7-n-ブトキシインドール、4-sec-ブトキシインドール、5-sec-ブトキシインドール、6-sec-ブトキシインドール、7-sec-ブトキシインドール、4-セブトキシインドール、5-セブトキシインドール、6-セブトキシインドール、7-セブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール-5-スルホン酸メチル、インドール-6-スルホン酸メチル、インドール-7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-カルボニトリル、インドール-5-カルボニトリル、インドール-6-カルボニトリル、インドール-7-カルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4-ニトロインドール、5-ニトロインドール、6-ニトロインドール、7-ニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4-カルバモイルインドール、5-カルバモイルインドール、6-カルバモイルインドール、7-カルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4-フルオロインドール、5-フルオロインドール、6-フルオロインドール、7-フルオロインドール、4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、7-クロロインドール、4-ブロモインドール、5-ブロモインドール、6-ブロモインドール、7-ブロモインドール、4-ヨードインドール、5-ヨードインドール、6-ヨードインドール、7-ヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類、4-ジシアノビニルインドール、5-ジシアノビニルインドール、6-ジシアノビニルインドール、7-ジシアノビニルインドールなどのジシアノビニル基置換インドール類、N-メチルインドール、N-エチルインドール、N-n-プロピルインドール、N-isopropylプロピルインドール、N-n-ブチルインドール、N-sec-ブチルインドール、N-セブチルインドールなどのN-アルキル基置換インドール類、などを挙げることができる。

10

20

30

40

【0030】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕フラン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕フラン-4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕フラン-4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕フラン、5-メチルベンゾ〔b〕フラン、6-メチルベンゾ〔b〕フラン、7-メチルベンゾ〔b〕フラン、4-エチルベンゾ〔b〕フラン

50

、5-エチルベンゾ〔b〕フラン、6-エチルベンゾ〔b〕フラン、7-エチルベンゾ〔b〕フラン、4-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、5-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、6-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、7-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、4-iソ-プロピルベンゾ〔b〕フラン、5-iソ-プロピルベンゾ〔b〕フラン、6-iソ-プロピルベンゾ〔b〕フラン、7-iソ-プロピルベンゾ〔b〕フラン、4-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、4-sec-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-sec-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-sec-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-sec-ブチルベンゾ〔b〕フラン、4-tert-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-tert-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-tert-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-tert-ブチルベンゾ〔b〕フランなどのアルキル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-メトキシベンゾ〔b〕フラン、5-メトキシベンゾ〔b〕フラン、6-メトキシベンゾ〔b〕フラン、7-メトキシベンゾ〔b〕フラン、4-エトキシベンゾ〔b〕フラン、5-エトキシベンゾ〔b〕フラン、6-エトキシベンゾ〔b〕フラン、7-エトキシベンゾ〔b〕フラン、4-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、5-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、6-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、7-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、4-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、5-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、6-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、7-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、4-n-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-n-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-n-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-n-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、4-sec-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-sec-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-sec-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-sec-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、4-tert-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-tert-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-tert-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-tert-ブトキシベンゾ〔b〕フランなどのアルコキシ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-アセチルベンゾ〔b〕フラン、5-アセチルベンゾ〔b〕フラン、6-アセチルベンゾ〔b〕フラン、7-アセチルベンゾ〔b〕フランなどのアシル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン5-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン6-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕フランなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ニトロベンゾ〔b〕フラン、5-ニトロベンゾ〔b〕フラン、6-ニトロベンゾ〔b〕フラン、7-ニトロベンゾ〔b〕フランなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-アミノベンゾ〔b〕フラン、5-アミノベンゾ〔b〕フラン、6-アミノベンゾ〔b〕フラン、7-アミノベンゾ〔b〕フランなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕フランなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-フルオロベンゾ〔b〕フラン、5-フルオロベンゾ〔b〕フラン、6-フルオロベンゾ〔b〕フラン、7-フルオロベンゾ〔b〕フラン、4-クロロベンゾ〔b〕フラン、5-クロロベンゾ〔b〕フラン、6-クロロベンゾ〔b〕フラン、7-クロロベンゾ〔b〕フラン、4-ブロモベンゾ〔b〕フラン、5-ブロモベンゾ〔b〕フラン、6-ブロモベンゾ〔b〕フラン、7-ブロモベンゾ〔b〕フラン、4-ヨードベンゾ〔b〕フラン、5-ヨードベンゾ〔b〕フラン、

10

20

30

40

50

6-ヨードベンゾ〔b〕フラン、7-ヨードベンゾ〔b〕フランなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フランなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、N-メチルベンゾ〔b〕フラン、N-エチルベンゾ〔b〕フラン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、N-iソ-プロピルベンゾ〔b〕フラン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、N-sec-ブチルベンゾ〔b〕フラン、N-セ-ブチルベンゾ〔b〕フランなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、などを挙げることができる。

【0031】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕チオフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕チオフェン-4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕チオフェン-4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-メチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-メチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-メチルベンゾ〔b〕チオフェン、4-エチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-エチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-エチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-エチルベンゾ〔b〕チオフェン、4-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、5-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、6-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、7-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、4-iソ-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、5-iソ-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、6-iソ-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、7-iソ-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、4-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、4-sec-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-sec-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-sec-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-sec-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、4-セ-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-セ-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-セ-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-セ-ブチルベンゾ〔b〕チオフェンなどのアルキル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-メトキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-メトキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-メトキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-メトキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-エトキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-エトキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-エトキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-エトキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-n-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-n-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-n-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-n-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-n-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-n-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-n-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-n-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-sec-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-sec-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-sec-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-sec-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、4-セ-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-セ-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-セ-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-セ-ブトキシベンゾ〔b〕チオフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-アセチルベンゾ〔b〕チオフェン、5-アセチルベンゾ〔b〕チオフェン、6-アセチルベンゾ〔b〕チオフェン、7-アセチルベンゾ〔b〕チオフェンなどのアシル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、ベンゾ〔b〕チオフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフェン7-カルバルデヒドなどの

10

20

30

40

50

アルデヒド基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、ベンゾ〔b〕チオフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、ベンゾ〔b〕チオフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、ベンゾ〔b〕チオフェン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフェン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフェン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフェン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフェン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフェン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-ニトロベンゾ〔b〕チオフェン、5-ニトロベンゾ〔b〕チオフェン、6-ニトロベンゾ〔b〕チオフェン、7-ニトロベンゾ〔b〕チオフェンなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-アミノベンゾ〔b〕チオフェン、5-アミノベンゾ〔b〕チオフェン、6-アミノベンゾ〔b〕チオフェン、7-アミノベンゾ〔b〕チオフェンなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフェン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフェン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフェン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフェンなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-フルオロベンゾ〔b〕チオフェン、5-フルオロベンゾ〔b〕チオフェン、6-フルオロベンゾ〔b〕チオフェン、7-フルオロベンゾ〔b〕チオフェン、4-クロロベンゾ〔b〕チオフェン、5-クロロベンゾ〔b〕チオフェン、6-クロロベンゾ〔b〕チオフェン、7-クロロベンゾ〔b〕チオフェン、4-ブロモベンゾ〔b〕チオフェン、5-ブロモベンゾ〔b〕チオフェン、6-ブロモベンゾ〔b〕チオフェン、7-ブロモベンゾ〔b〕チオフェン、4-ヨードベンゾ〔b〕チオフェン、5-ヨードベンゾ〔b〕チオフェン、6-ヨードベンゾ〔b〕チオフェン、7-ヨードベンゾ〔b〕チオフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフェン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフェン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフェン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、N-メチルベンゾ〔b〕チオフェン、N-エチルベンゾ〔b〕チオフェン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、N-iソ-プロピルベンゾ〔b〕チオフェン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、N-se-ブチルベンゾ〔b〕チオフェン、N-セ-ブチルベンゾ〔b〕チオフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類、などを挙げることができる。

10

20

30

【0032】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕セレノフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕セレノフェン4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕セレノフェン4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、4-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、4-n-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-n-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-n-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-n-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、4-iソ-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-iソ-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-iソ-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-iソ-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、4-n-ブチルベ

40

50

ンヤ〔b〕セレノフェン、5-n-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、6-n-アチルベ
 ンヤ〔b〕セレノフェン、7-n-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、4-sec-アチ
 ルベンヤ〔b〕セレノフェン、5-sec-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、6-se
 c-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、7-sec-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、
 4-セ-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、5-セ-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、
 6-セ-アチルベンヤ〔b〕セレノフェン、7-セ-アチルベンヤ〔b〕セレノフェンな
 どのアルキル基置換ベンヤ〔b〕セレノフェン類、4-メトキシベンヤ〔b〕セレノフェ
 ン、5-メトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、6-メトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、
 7-メトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、4-エトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-
 エトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、6-エトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-エト
 キシベンヤ〔b〕セレノフェン、4-n-アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-n-
 アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン、6-n-アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン
 、7-n-アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン、4-iSo-アロポキシベンヤ〔b〕
 セレノフェン、5-iSo-アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン、6-iSo-アロポ
 キシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-iSo-アロポキシベンヤ〔b〕セレノフェン、4-
 n-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-n-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン
 、6-n-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-n-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフ
 ェン、4-sec-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-sec-アプトキシベンヤ〔
 b〕セレノフェン、6-sec-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-sec-アプト
 キシベンヤ〔b〕セレノフェン、4-セ-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-セ-
 アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、6-セ-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-
 セ-アプトキシベンヤ〔b〕セレノフェンなどのアルコキシ基置換ベンヤ〔b〕セレノフェ
 ン類、4-アセチルベンヤ〔b〕セレノフェン、5-アセチルベンヤ〔b〕セレノフェン
 、6-アセチルベンヤ〔b〕セレノフェン、7-アセチルベンヤ〔b〕セレノフェンなど
 のアシル基置換ベンヤ〔b〕セレノフェン類、ベンヤ〔b〕セレノフェン4-カルバルデ
 ヒド、ベンヤ〔b〕セレノフェン5-カルバルデヒド、ベンヤ〔b〕セレノフェン6-カ
 ルバルデヒド、ベンヤ〔b〕セレノフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベ
 ンヤ〔b〕セレノフェン類、ベンヤ〔b〕セレノフェン4-カルボン酸メチル、ベンヤ〔
 b〕セレノフェン5-カルボン酸メチル、ベンヤ〔b〕セレノフェン6-カルボン酸メチ
 ル、ベンヤ〔b〕セレノフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベ
 ンヤ〔b〕セレノフェン類、ベンヤ〔b〕セレノフェン4-スルホン酸メチル、ベンヤ〔
 b〕セレノフェン5-スルホン酸メチル、ベンヤ〔b〕セレノフェン6-スルホン酸メチ
 ル、ベンヤ〔b〕セレノフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベ
 ンヤ〔b〕セレノフェン類、ベンヤ〔b〕セレノフェン4-カルボニトリル、ベンヤ〔b〕
 セレノフェン5-カルボニトリル、ベンヤ〔b〕セレノフェン6-カルボニトリル、ベ
 ンヤ〔b〕セレノフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンヤ〔b〕セレノフェ
 ン類、4-ヒドロキシベンヤ〔b〕セレノフェン、5-ヒドロキシベンヤ〔b〕セレノフ
 ェン、6-ヒドロキシベンヤ〔b〕セレノフェン、7-ヒドロキシベンヤ〔b〕セレノフ
 ェンなどのヒドロキシ基置換ベンヤ〔b〕セレノフェン類、4-ニトロベンヤ〔b〕セレ
 ノフェン、5-ニトロベンヤ〔b〕セレノフェン、6-ニトロベンヤ〔b〕セレノフェン
 、7-ニトロベンヤ〔b〕セレノフェンなどのニトロ基置換ベンヤ〔b〕セレノフェン類
 、4-アミノベンヤ〔b〕セレノフェン、5-アミノベンヤ〔b〕セレノフェン、6-ア
 ミノベンヤ〔b〕セレノフェン、7-アミノベンヤ〔b〕セレノフェンなどのアミノ基置
 換ベンヤ〔b〕セレノフェン類、4-カルバモイルベンヤ〔b〕セレノフェン、5-カル
 バモイルベンヤ〔b〕セレノフェン、6-カルバモイルベンヤ〔b〕セレノフェン、7-
 カルバモイルベンヤ〔b〕セレノフェンなどのアミド基置換ベンヤ〔b〕セレノフェン類
 、4-フルオロベンヤ〔b〕セレノフェン、5-フルオロベンヤ〔b〕セレノフェン、6-
 フルオロベンヤ〔b〕セレノフェン、7-フルオロベンヤ〔b〕セレノフェン、4-ク
 ロロベンヤ〔b〕セレノフェン、5-クロロベンヤ〔b〕セレノフェン、6-クロロベン
 ヤ〔b〕セレノフェン、7-クロロベンヤ〔b〕セレノフェン、4-ブromoベンヤ〔b〕

10

20

30

40

50

セレノフェン、5-ブロモベンゾ〔b〕セレノフェン、6-ブロモベンゾ〔b〕セレノフェン、7-ブロモベンゾ〔b〕セレノフェン、4-ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、5-ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、6-ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、7-ヨードベンゾ〔b〕セレノフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、N-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-iソ-プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-sec-ブチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N-tert-ブチルベンゾ〔b〕セレノフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、などを挙げることができる。

10

【0033】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕テルロフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕テルロフェン-4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン-5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン-6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕-テルロフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕テルロフェン-4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン-5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン-6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-iソ-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-iソ-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-iソ-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-iソ-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-sec-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-sec-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-sec-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-sec-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、4-tert-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-tert-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-tert-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-tert-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのアルキル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-メトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-メトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-メトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-メトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-エトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-エトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-エトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-エトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-n-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-n-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-n-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-n-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-iソ-プロポキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-n-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-n-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-n-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-n-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-sec-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-sec-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-sec-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-sec-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、4-tert-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-tert-アトキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-tert-アトキシベンゾ〔b〕テル

20

30

40

50

ロフェン、7-セーブトキシベンゾ〔b〕テルロフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-アセチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-アセチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-アセチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-アセチルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのアシル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、ベンゾ〔b〕テルロフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕テルロフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕テルロフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕テルロフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、ベンゾ〔b〕テルロフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、ベンゾ〔b〕テルロフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕テルロフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、ベンゾ〔b〕テルロフェン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕テルロフェン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕テルロフェン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕テルロフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕テルロフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-ニトロベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ニトロベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ニトロベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ニトロベンゾ〔b〕テルロフェンなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-アミノベンゾ〔b〕テルロフェン、5-アミノベンゾ〔b〕テルロフェン、6-アミノベンゾ〔b〕テルロフェン、7-アミノベンゾ〔b〕テルロフェンなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、5-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、6-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、7-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、4-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、5-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、6-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、7-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、4-ブromoベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ブromoベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ブromoベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ブromoベンゾ〔b〕テルロフェン、4-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、N-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-i-so-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-sec-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-セーブチルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、などを挙げることができる。

【0034】

このなかでカルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物、シアノ基置換複素環式化合物、ニトロ基置換複素環式化合物、アミド基置換複素環式化合物、ハロゲン基置換複素環式化合物などが実用上好ましく、カルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物が特に好ましい。

このなかで複素環式化合物としては、インドール誘導体類が好ましく用いられる。

【0035】

前記の複素環式化合物三量体(α)の合成法で用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄9水和物、硫酸第二鉄n水和物

10

20

30

40

50

、硫酸第二鉄アンモニウム 12 水和物、過塩素酸第二鉄の水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過沃素酸カリウムなどを挙げることができる。このなかで塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウムが実用上好ましく、その中でも塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄が最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

【0036】

前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法で用いる複素環式化合物と、酸化剤とのモル比は、複素環式化合物：酸化剤 = 1 : 0.5 ~ 100、好ましくは 1 : 1 ~ 50 で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

【0037】

前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法で用いる溶媒は、水、有機溶媒が使用できる。有機溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これら溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、 γ -ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

【0038】

また、前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法では水と有機溶媒を共存させて反応させることが特に好ましい。前記複素環式化合物と、水との使用モル比は、複素環式化合物：水 = 1 : 1000 ~ 1000 : 1、好ましくは 1 : 100 ~ 100 : 1 で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として換算する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーパントとなる $X^{\alpha-}$ が効率良くドーパできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

【0039】

前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法では、反応時の複素環式化合物の濃度は、溶媒に対して 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 ~ 50 質量%、より好ましくは 1 ~ 30 質量%の範囲である。

【0040】

本発明で用いられる一般式 (2) ~ (5) で示される複素環式化合物三量体 (α) 中の $X^{\alpha-}$ はドーパントであり、重合中の酸化剤等に由来するフロトン酸の陰イオンである。具体的には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の 1 ~ 3 価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ホウフッ化イオンなどの 1 ~ 2 価の陰イオンである。最も好ましいのは塩素イオンなどの 1 価の陰イオンである。例えば、酸化剤として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーパント $X^{\alpha-}$ は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合は、ドーパント $X^{\alpha-}$ はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

10

20

30

40

50

【0041】

前記の複素環式化合物三量体 (α) の合成法で得られる複素環式化合物三量体 (α) は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーパ型の複素環式化合物三量体 (α) であり、その繰り返し単位に対するドーパント $X^{\alpha-}$ のモル比 (ドーパ率) m は 0.001~0.5 である。酸化剤として過酸化水素またはオゾンを用いると $m=0$ となる。

【0042】

複素環式化合物三量体 (α) は、溶媒 (b) への溶解性をより向上する目的で脱ドーパ処理をしたものを用いることができる。脱ドーパの処理方法としては特に限定されるものではないが、例えば従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーパ工程として公知の方法が用いられる。すなわちアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中にインドール誘導体三量体 (A) を懸濁させてドーパント $X^{\alpha-}$ を除去する方法、または還元処理により脱ドーパ型のインドール誘導体三量体 (すなわち、ドーパ率 $m=0$) を得る方法が挙げられる。

【0043】

複素環式化合物三量体 (α) は、積層構造を有することにより、より導電性能が優れる場合がある。層間隔は 0.1~5.0 nm である積層構造を有していることが好ましく、0.1~2.0 nm が更に好ましく、特に 0.1~1.0 nm が好ましい。このような超微細積層構造をもつ化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。層間隔が 0.1 nm 以上で積層構造がより安定となる傾向にあり、また 2.0 nm 以下で三量体相互間での電子ホッピング伝導がより容易になり、導電性が向上する傾向がある。

【0044】

なお、複素環式化合物三量体 (α) は、このままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものを用いることができる。例えば酸性溶液中に複素環式化合物三量体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、P-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【0045】

また、非対称型の複素環式化合物三量体 (α) である一般式 (4) で示されるインドール誘導体三量体酸化体の製造方法としては、非対称型のインドール誘導体三量体を、溶媒中で公知の酸化剤によって酸化処理することによって得ることができるが、外部ドーパント $X^{\alpha-}$ がドーパされたインドール誘導体三量体を、単にドーパ型から脱酸処理または還元処理によって脱ドーパ型にすることにより酸化剤を用いることなく酸化反応がより効率的に進行し、インドール誘導体三量体酸化体 that 得られる場合があり、工業的に非常に適した製造方法である。

【0046】

一方、対称型の複素環式化合物三量体 (α) である一般式 (5) で示される複素環式化合物酸化体の製造方法としては、公知の方法によって得ることができる。例えば、特開2001-261680号公報に記載された方法によって対称型のインドール誘導体三量体が製造することができる。

【0047】

これらの複素環式化合物三量体 (α) は、合成後、再結晶、再沈精製、昇華精製等の精製方法を用いて高純度化をして用いると性能が向上する場合がある。

本発明では、この複素環式化合物三量体を含有することにより、導電性、成膜性、成形性が向上する。

【0048】

また、本発明の必須構成成分である溶媒（b）は、複素環式化合物三量体（a）、カーボンナノチューブ（c）、高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）、シランカップリング剤（g）、及びコロイダルシリカ（h）を溶解または分散するものであれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、フロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノヘーフロピルエーテル等のエチレングリコール類、フロピレングリコール、フロピレングリコールメチルエーテル、フロピレングリコールエチルエーテル、フロピレングリコールブチルエーテル、フロピレングリコールフロピルエーテル等のフロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類、ジメチルスルオキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、β-メトキシイソ酪酸メチル、α-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類等、アニリン、N-メチルアニリン等のアニリン類が好ましく用いられる。

10

【0049】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物のもう一つの必須構成成分であるカーボンナノチューブ（c）は、特に限定されるものではなく、単層カーボンナノチューブや何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブやこれらがコイル状になったものでも用いることができる。例えばカーボンナノチューブについて更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。また、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーンやその頭部に穴があいたコップ型のナノカーボン物質なども用いることができる。

20

【0050】

本発明に用いられるカーボンナノチューブ（c）の製造方法については、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPCO法等で製造されるものが用いることができる。以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブとしては、好ましくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現して好ましく用いられる。

30

【0051】

また、カーボンナノチューブは、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ローミルなどのボール型混練装置等を用いて粉碎しているものや化学的、物理的处理によって短く切断されているものも用いることができる。

【0052】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物において、高分子化合物（d）を用いることにより薄膜の基材密着性、強度は更に向上する。

本発明に用いられる高分子化合物（d）としては、本発明に用いる溶媒（b）に溶解または分散（エマルジョン形成）可能であれば特に限定されるものではないが、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリ（N-セーブチルアクリルアミド）、ポリアクリルアミドメチルフロパンスルホン酸などのポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン類、ポリスチレンスルホン酸及びそのソーダ塩類、セルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリフロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル／アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン／マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれ

40

50

らの共重合体などが用いられる。またこれらの高分子化合物(d)は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

【0053】

これら高分子化合物(d)の中でも水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種または2種以上を混合して使用することが好ましい。

【0054】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を構成する塩基性化合物(e)は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより複素環式化合物三量体(a)を脱ドーパし、溶媒(b)への溶解性をより向上させる効果がある。またスルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ(c)の溶媒(b)への可溶化あるいは分散化が促進される。

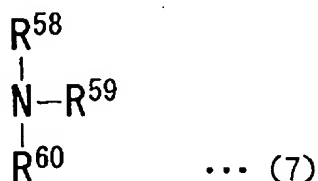
塩基性化合物(e)としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

【0055】

塩基性化合物(e)として用いられるアミン類の構造式を下式に示す。

【0056】

【化6】



【0057】

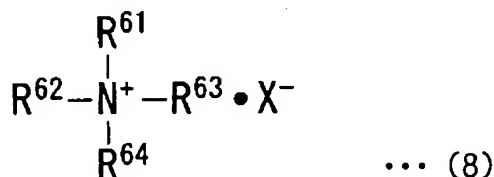
式(7)中、 $R^{58} \sim R^{60}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1~4($C_1 \sim C_4$)のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表す。

【0058】

本発明の塩基性化合物(e)として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下式に示す。

【0059】

【化7】



【0060】

式(8)中、 $R^{61} \sim R^{64}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1~4($C_1 \sim C_4$)のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表す。 X^- は OH^- 、 $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $1/2 \cdot CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \cdot (COO)_2^{2-}$ 、または $R'COO^-$ 〔式中、 R' は炭素数1~3($C_1 \sim C_3$)のアルキル基である〕を表す。

【0061】

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0062】

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0063】

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

【0064】

塩基性化合物(e)は2種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類=1/10~10/0が好ましい。

【0065】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、前記成分(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)のみでもカーボンナノチューブが可溶化あるいは分散化して、長期保存においても分離や凝集せず、性能の良い膜を形成することが可能であるが、界面活性剤(f)を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。

界面活性剤(f)の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤、第一~第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N,N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤、N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキル-N,N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノオキサイドなどの非イオン系界面活性剤およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。

10

20

30

40

50

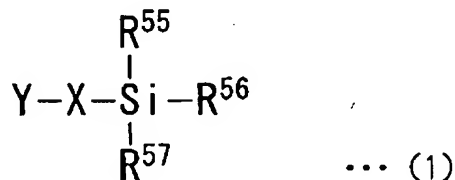
ここで、アルキル基は炭素数 1～24 が好ましく、炭素数 3～18 がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何ら支障を来さない。

【0066】

本発明では複素環式化合物三量体 (a)、溶媒 (b) 及びカーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f) の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に更にシランカップリング剤 (g) を併用することができる。シランカップリング剤 (g) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる薄膜の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤 (g) としては、一般式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) が用いられる。

【0067】

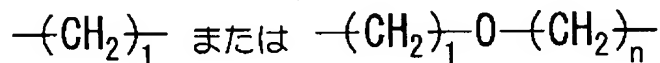
【化 8】



【0068】

(上記式中、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} は各々独立に、水素、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。X は

【化 9】



を示す。 1 及び n は 0～6 までの数である。Y は水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

【0069】

具体的にはエポキシ基を持つものとしては γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等、アミノ基を持つものとしては γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等、チオール基を持つものとしては γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等、水酸基を持つものとしては β -ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等、エポキシシクロヘキシル基をもつものとしては、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0070】

本発明では複素環式化合物三量体 (a)、溶媒 (b) 及びカーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f)、シランカップリング剤 (g) の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に、更にコロイダルシリカ (h) を併用することができる。コロイダルシリカ (h) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる薄膜の表面硬度や耐候性は著しく向上する。

本発明に用いられるコロイダルシリカ (h) は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アタノール、ペンタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類、フロビレングリコール、フロビレングリコールメチルエーテル、フロビレングリコールエチルエーテル、フロビレングリコールブチルエーテル、フロビレングリコールフロビルエーテル等のフロビレングリコール類等が好ましく用いられる。

【0071】

また、コロイダルシリカの粒子径としては、1nm～300nmのものが用いられ、好ましくは1nm～150nm、更に好ましくは1nm～50nmの範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

10

【0072】

前記複素環式化合物三量体(a)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対して成分(a)が0.001～50質量部が好ましく、より好ましくは0.01～30質量部である。成分(a)が0.001質量部未満では導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ(c)の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50質量部を越えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ(c)の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。

【0073】

前記カーボンナノチューブ(c)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対してカーボンナノチューブ(c)が0.0001～20質量部が好ましく、より好ましくは0.0001～10質量部である。成分(c)が0.0001質量部未満では導電性等のカーボンナノチューブに起因する効果が不十分である。一方、20質量部を越えると、カーボンナノチューブ(c)の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

20

【0074】

前記高分子化合物(d)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対して高分子化合物(d)0.1～400質量部が好ましく、より好ましくは0.5～300質量部である。0.1質量部以上で成膜性、成形性、強度がより向上し、一方400質量部以下のときに、複素環式化合物三量体(a)やカーボンナノチューブ(c)の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。

【0075】

前記塩基性化合物(e)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対して0.1～10質量部が好ましく、より好ましくは0.1～5質量部である。塩基性化合物(e)の割合が10質量部以下のときに溶解性が良く、導電性に優れるなど好ましい。

30

【0076】

前記界面活性剤(f)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対して0.0001～10質量部、好ましくは0.01～5質量部である。界面活性剤の割合が10質量部を超えると塗布性は向上するが、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ(c)の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

【0077】

前記シランカップリング剤(g)と溶媒(b)の使用割合は、成分(b)100質量部に対して成分(g)が0.001～20質量部が好ましく、より好ましくは0.01～15質量部である。シランカップリング剤(g)0.001質量部未満では耐水性及び/または耐溶剤性の向上幅が比較的小さく、一方、20質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

40

【0078】

また、前記コロイダルシリカ(h)と溶媒(b)の使用割合は、溶媒(b)100質量部に対して成分(h)が0.001～100質量部が好ましく、より好ましくは0.01～50質量部である。成分(h)0.001質量部以上で耐水性、耐侯性及び硬度の向上幅が大きく、一方、100質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

50

【0079】

更に本発明に用いられるカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

【0080】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、炭素繊維、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

【0081】

これらの構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、フライングミキサー、ディスペンサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられ、特に超音波照射処理または超音波照射とホモジナイザーを併用（超音波ホモジナイザー）して処理をすることが好ましい。超音波照射処理の条件としては特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブを溶媒中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力が超音波発振機の単位底面積当たり $0.1 \sim 2.0$ ワット/ cm^2 が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 1.5$ ワット/ cm^2 の範囲、発振周波数が $10 \sim 200$ KHzが好ましく、より好ましくは $20 \sim 100$ KHzの範囲で行うのがよい。また、超音波照射処理の時間は1分～48時間が好ましく、より好ましくは5分から48時間である。その後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

【0082】

本発明においてカーボンナノチューブ含有組成物を塗工して薄膜を形成する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス繊維、不織布、炭素繊維、炭素繊維紙、及びそのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマーまたはガラス板などが用いられる。例えば高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、そのフィルム、発泡体及びエラストマーなどがある。これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面上に薄膜を形成させるため、該薄膜の密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

【0083】

本発明の薄膜を形成するのに用いられるカーボンナノチューブ含有組成物は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に加工され、薄膜を形成できる。例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスクォーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

【0084】

カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後の処理は、常温で放置することもできるが、加熱処理することもできる。加熱処理により成分(c)、成分(d)、成分(e)と成分(a)の架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する成分(b)の量をより低下することができ導電性がさらに向上するため好ましい。

10

20

30

40

50

加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと複素環式化合物三量体(α)自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

【0085】

薄膜の塗布膜厚は、0.01～100μmの範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50μmの範囲で適用される。

【0086】

本発明の複合体は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の少なくとも一つの面上に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、酸によるドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理をすることにより、さらに導電性を向上させることができる。

【0087】

酸によるドーピング処理方法については特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができるが、例えば酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、P-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルフロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【実施例】

【0088】

本発明を実施例を挙げて更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0089】

なお、インドール誘導体三量体合成例において、元素分析測定は、サーモクエスト社製EA1110で測定した。導電率測定は、三菱化学製ロレスター計MCP-T350(4端子法：電極間距離1mm)で測定した。さらに、X線回折解析(XRD)は、理学電機株式会社製RINT-1100(管球：CuK α X線)で測定した。

【0090】

〔合成例1：インドール-5-カルボン酸三量体の合成〕

200mlの三ツ口フラスコにアセトニトリル10mlを入れ、インドール-5-カルボン酸1.42gを溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル40mlに対して、無水塩化第二鉄16.2g、水5.4gを溶解して10分間した。次に、インドール-5-カルボン酸水溶液に30分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、60℃で10時間した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら薄黄色から淡緑色に変化し、そのpHは1以下であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の6.11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2.3- α :2'.3'-c]カルバゾール-2.9.14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体)1.12g(収率79%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.418/cmであった。元素分析の結果は(C $_{29.00}$ H $_{4.90}$ N $_{1.09}$ O $_{1.98}$ Cl $_{0.11}$) $_3$ であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48nmであった。

【0091】

〔合成例2：インドール-5-スルホン酸三量体の合成〕

合成例1においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-スルホン酸を使用する以外は合成例1と同様な方法で重合を行った。緑色の6.11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2.3- α :2'.3'-c]カルバゾール-2.9.14-トリスルホン酸

、(インドール-5-スルホン酸三量体) 1.01 g (収率 71%) を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.568 / cm であった。元素分析の結果は (C_{8.00} H_{4.85} N_{1.06} O_{3.01} S_{1.06} Cl_{0.11})₃ であった。

【0092】

〔合成例 3：インドール-5-カルボニトリル三量体の合成〕

合成例 1 においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-カルボニトリルを使用する以外は合成例 1 と同様な方法で重合を行った。緑色の 6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-α:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1.22 g (収率 86%) を得た

10

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.508 / cm であった。元素分析の結果は (C_{9.00} H_{4.03} N_{1.97} Cl_{0.10})₃ であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.44 nm であった。

【0093】

〔合成例 4：インドール-5-カルボン酸三量体酸化体の合成〕

合成例 1 にて合成したインドール-5-カルボン酸三量体 1.00 g を、1 M アンモニア水 50 ml 中に溶解させ、1 時間 した。後、アセトニトリル 500 ml に再沈殿させて、得られた沈殿物を桐山漏斗で吸引 過し、水、次いでアセトニトリルで洗浄し、乾燥して、黒色の酸化型インドール-5-カルボン酸三量体 0.92 g を得た。元素分析の結果は (C_{9.00} H_{4.34} N_{1.07} O_{1.99})₃ であった。

20

【0094】

〔合成例 5：対称型インドール三量体の合成〕

300 ml の三ツ口フラスコにオキシインドール 50.0 g を、オキシ塩化リン 100 ml を溶媒として、空气中 100℃、10 時間 した。反応液を氷水にゆっくり注ぎ込み過剰のオキシ塩化リンをつぶした後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この溶液からクロロホルムで目的の化合物を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ液から溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、インドール三量体(対称型) 32.5 g を得た。

30

【0095】

実施例 1：カーボンナノチューブ含有組成物 1

上記合成例 1 のインドール-5-カルボン酸三量体 5 質量部、カーボンナノチューブ (ILJIN 社製 CVD 法により製造された多層カーボンナノチューブ) 0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0096】

実施例 2：カーボンナノチューブ含有組成物 2

上記合成例 1 のインドール-5-カルボン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

40

【0097】

実施例 3：カーボンナノチューブ含有組成物 3

上記合成例 2 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0098】

実施例 4：カーボンナノチューブ含有組成物 4

上記合成例 2 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0

50

2質量部、トリエチルアミン1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）20質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0099】

実施例5：カーボンナノチューブ含有組成物5

上記合成例3のインドール-5-カルボニトリル三量体1質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5質量部を、ジメチルスルオキシド100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0100】

実施例6：カーボンナノチューブ含有組成物6

上記合成例4のインドール-5-カルボン酸三量体酸化体3質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0101】

実施例7：カーボンナノチューブ含有組成物7

上記合成例5の対称型インドール三量体3質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）10質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0102】

比較例1：カーボンナノチューブ含有組成物8

カーボンナノチューブ0.1質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0103】

比較例2：カーボンナノチューブ含有組成物9

カーボンナノチューブ0.1質量部、アンモニア1質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0104】

比較例3：カーボンナノチューブ含有組成物10

カーボンナノチューブ0.1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）20質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

【0105】

比較例4：導電性組成物1

上記合成例3のインドール-5-カルボニトリル三量体1質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5質量部をジメチルスルオキシド100質量部に室温にて混合して導電性組成物を調製した。

【0106】

上記各組成物について、その溶液状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコートNO.5使用）により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

また、上記各組成物において、超音波処理（神明台工（株）社製、UA100、36KHz）を1時間実施したもののについて、同様に、その溶液状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコートNO.5使用）により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

【0107】

・溶液状態

各組成物の調製後、24時間経過した溶液状態を目視により観察した。

○：均一に分散あるいは溶解

×：不均一に分散

10

20

30

40

50

・表面抵抗値

25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値を測定した。表面抵抗値が $10^8 \Omega$ 以上の場合は二探針法（電極間距離：20mm）を用い、表面抵抗値が $10^7 \Omega$ 以下の場合は四探針法（各電極間距離：5mm）を用いた。

・塗膜面外観

目視により塗膜の状態を観察した。

○：均一な塗膜が形成された。

×：カーボンナノチューブが不均一に存在する塗膜が観察された。

【0108】

【表 1】

	超音波処理の有無	溶液状態	表面抵抗値(Ω)	塗膜面外観
実施例1	無	○	1.8×10^4	○
	有	○	1.3×10^3	○
実施例2	無	○	4.2×10^6	○
	有	○	3.9×10^5	○
実施例3	無	○	1.1×10^6	○
	有	○	2.1×10^5	○
実施例4	無	○	3.2×10^6	○
	有	○	1.3×10^5	○
実施例5	無	○	6.4×10^6	○
	有	○	6.9×10^5	○
実施例6	無	○	9.1×10^5	○
	有	○	1.5×10^5	○
実施例7	無	○	5.2×10^5	○
	有	○	8.4×10^4	○
比較例1	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例2	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例3	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例4	無	○	4.2×10^7	○
	有	○	4.2×10^7	○

10

20

30

40

【0109】

表1から明らかなように、本実施例のカーボンナノチューブ含有組成物は、その溶液は、均一に分散或いは溶解しており、均一な塗膜が形成された。また、表面抵抗値も小さい。特に、超音波処理を施すことによって表面抵抗値を更に低下させている。

他方、比較例1～3のカーボンナノチューブ含有組成物では溶液状態、表面抵抗値、塗膜面外観のいずれも劣っている。導電性組成物1を用いた比較例4は導電性が十分ではな

50

かった。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散電極層などの部材、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。

また、本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子写真記録材料等の帯電防止フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フレキシブルディスクなどの磁気記録媒体の帯電防止、電子デバイスのLSI配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の電子銃(源)及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイなどの入力及び表示デバイス表面の帯電防止や透明電極、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、パuffers材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料、熱転写シート、転写シート、熱転写受像シート、受像シートとして利用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	C 0 9 K 3/00	C
C 0 9 K 3/00	C 0 8 K 5/54	
// C 0 1 B 31/02	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 藤 隆司

茨城県つくば市稲荷前 2 0 - 7 沼尻マンション 3 0 4 号

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA19 AB10

4J002 AB011 BB061 BB241 BC121 BE021 BE061 BG021 BG131 BJ001 CC031
CC161 CC181 CD001 CD191 CG001 CM041 DA017 EN028 EN108 EP018
EP028 EP038 EQ028 ET008 EU048 EU058 EU078 EU166 EU238 EX029
EX039 EX079 EX089 FA047 FD319 GH02 HA05 HA08